

51

Int. Cl.:

D 0 3/02

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 8 i, 1

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2 240 605

Aktenzeichen: P 22 40 605.9

Anmeldetag: 18. August 1972

Offenlegungstag: 8. März 1973

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 25. August 1971

33

Land: Frankreich

31

Aktenzeichen: 7130858

54

Bezeichnung: Bleichmittel

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Colgate-Palmolive Co., New York, N. Y. (V. St. A.)

Vertreter gem. § 16 PatG: Uexküll, J.-D. Frhr. v., Dipl.-Chem. Dr. rer. nat.;
Stolberg-Wernigerode, U. Graf zu, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat.;
Suchantke, J., Dipl.-Ing.; Patentanwälte, 2000 Hamburg

72

Als Erfinder benannt: Weyn, Hendrik Frans, Le Chesnay (Frankreich)

DT 2 240 605

UEXKÜLL & STOLBERG
2 HAMBURG 52
BESELERSTRASSE 4

2240605
PATENTANWÄLTE

DR. J.-D. FRHR. von UEXKÜLL
DR. ULRICH GRAF STOLBERG
DIPL.-ING. JÜRGEN SUCHANTKE

Colgate-Palmolive Company
300 Park Avenue
New York, N.Y./V.St.A.

(Prio: 25. August 1971
Frankr. 71/30 858 - 9622)

Hamburg, 15. August 1972

Bleichmittel

Die Erfindung betrifft Bleichmittel.

Die Verwendung von Wasserstoffperoxid freisetzenden Perverbindungen wie anorganischen Perverbindungen, die nach dem Auflösen im Kristallgitter eingeschlossenes Wasserstoffperoxid freisetzen wie beispielsweise Perborate, Perphosphate oder Persilikate oder die in einer Hydrolysereaktion Peroxide bilden, wie beispielsweise Natriumperoxid oder bestimmte Percarbonate, ist für Haushaltszwecke und industrielle Zwecke seit langem bekannt. So sind beispielsweise Waschmittelmischungen mit einem Gehalt von etwa 1 bis 35 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge, Perverbindungen wie Natriumperborat erhältlich.

Wasserstoffperoxid oder dessen Präkursoren, die in Lösung H_2O_2 freisetzen, sind ausgezeichnete Fleckenentfernungsmittel für Textilien und zwar insbesondere für Flecken, die durch

309810/1093

Wein, Tee, Kaffee, Kakao oder Obst verursacht wurden. Allerdings hat sich herausgestellt, daß Wasserstoffperoxid und dessen Präkursoren eine ausreichend schnelle und wirksame Bleichwirkung nur bei verhältnismäßig hohen Temperaturen wie beispielsweise von etwa 80 bis 100°C entwickeln. Da es aber oft unmöglich oder ungünstig ist, die Waschlauge bis zum Kochen zu erhitzen, konnte bisher die volle Bleichwirkung von Sauerstoffbleichen aufgrund der verhältnismäßig geringen Bleichwirkung bei Temperaturen unterhalb von 80°C nicht in geeigneter Weise zur Anwendung gebracht werden.

Sauerstoffbleichmittel sind an sich in konzentrierter Form und bei farbigen Textilien verhältnismäßig sicher in der Anwendung und können außerdem direkt in Waschmittelmischungen eingearbeitet werden. Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, Bleichmittel mit einem Gehalt an Perverbindungen zu entwickeln, die auch bei Temperaturen unterhalb des Kochpunktes wie beispielsweise bei etwa 25 bis 80°C ausgezeichnete Bleich- und Fleckenentfernungseigenschaften aufweisen.

Bleichvorgänge werden im allgemeinen im alkalischen Milieu durchgeführt. Ohne auf eine bestimmte Theorie festgelegt zu sein, wird vermutet, daß Wasserstoffperoxid im alkalischen Milieu in ein Wasserstoffion und ein negativ geladenes Perhydroxylion ionisiert. Dieses Perhydroxylion kann dann mit

weiterem Wasserstoffperoxid unter Bildung von Sauerstoff, der auch negativ geladen ist, reagieren. Sowohl das Perhydroxylion als auch das Sauerstoffion können ihre Bleichwirkung dadurch entfalten, daß sie ein gegebenes Substrat aufgrund des Elektronentransfers oxydieren. Da aber die zu bleichenden Substrate im allgemeinen selbst negativ aufgeladen sind, stoßen sich das Substrat und das Perhydroxylion oder das aktive Sauerstoffion ab, so daß zur Überwindung dieser Abstoßung eine ausreichende Energie des Perhydroxylions oder des aktiven Sauerstoffes, daß heißt verhältnismäßig hohe Temperaturen, notwendig sind. Eine verbesserte Bleichwirkung bei niedrigeren Temperaturen würde sich dann ergeben, wenn ein Aktivator mit einem höheren Oxydationspotential als die einzelne Perverbindung eingesetzt würde.

Es ist bekannt, daß die aus einer Säure und Wasserstoffperoxid sich bildenden Persäuren wesentlich stärkere Oxydationsmittel als Wasserstoffperoxid sind. Allerdings können Persäuren aufgrund ihrer verhältnismäßigen großen Instabilität nicht als solche eingesetzt, sondern nur in situ aus einer Perverbindung wie Natriumperborat und einem geeigneten Persäurepräcursor gebildet werden.

Zur Bildung von Persäuren in situ mit einer damit verbundenen Bleichwirkung bei Temperaturen von etwa 25 bis 80°C werden

daher erfindungsgemäß Bleichmittelmischungen mit einem Gehalt an einer Sauerstoff freisetzenden Perverbindung vorgeschlagen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie einen Acylalkylester und eine Hydrolase enthalten.

Die erfindungsgemäßen Bleichmittel enthalten also eine Sauerstoff freisetzende Perverbindung, einen Acylalkylester mit etwa 2 bis 8 C-Atomen in der Acylgruppe und eine Hydrolase, die im wässrigen Milieu die Acylgruppe des Esters abspaltet. Vorzugsweise werden Acylalkylreste eingesetzt, die etwa 2 bis 8 C-Atome in der Acylgruppe und 1 bis 10 C-Atome in der Alkylgruppe enthalten. Diese Ester sind Persäurepräcursoren, aus denen sich unter Einwirkung der Hydrolase in situ, daß heißt also in der Bleichlösung, Persäuren bilden. Die freigesetzte Carboxylgruppe des Esters reagiert dabei mit den Perverbindungen unter Bildung von Persäuren, die eine wirksame und schnelle Bleichwirkung bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen von etwa 25 bis 80° und vorzugsweise von 50 bis 70°C ermöglichen. Als Sauerstoff abspaltende Perverbindungen können in den erfindungsgemäßen Bleichmittelmischungen beispielsweise Wasserstoffperoxid, Alkaliperoxide wie Natriumperborat oder Kaliumperborat, Alkaliperphosphate wie Natriumperphosphat oder Kaliumperphosphat, Alkalipersilikate wie Natriumpersilikat oder Kaliumpersilikat oder Alkalipercarbonate wie Natriumpercarbonat oder Kaliumpercarbonat eingesetzt werden. Die Perverbindungen

werden im allgemeinen in solchen Mengen eingesetzt, daß sich ein Gewichtsverhältnis von Perverbindung zu Estersubstrat von etwa 1,0:6,0 bis 6,0:1,0 und vorzugsweise von etwa 0,5:3 bis etwa 2:1 ergibt. Die Perverbindungen werden den Bleichmittelmischungen in Mengen von etwa 1,0 bis 40 Gew.%, meist von 3 bis 20 Gew.% und vorzugsweise von 5 bis 15 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmischung, zugesetzt. Die erfindungsgemäß verwendeten Acylalkylester entsprechen der allgemeinen Formel R_1COO-R_2 , in der R_1 den Säureteil des Esters mit 1 bis 8 C-Atomen in der Kette und R_2 den Alkoholteil des Esters mit 1 bis 8 C-Atomen in der Kette bedeuten. Geeignete Ester sind beispielsweise Essigsäureester wie Methylacetat, Äthylacetat, Propylacetat, Isopropylacetat oder Acetale der Formel $CH_3CH(OR_1)(OR_2)$, in der R_1 und R_2 Alkylreste mit 1 bis 8 C-Atomen bedeuten, oder andere aliphatische Ester wie beispielsweise Methylbutyrat, Äthylbutyrat, Propylbutyrat oder Isopropylbutyrat. Die einzusetzende Menge des Esters hängt von der zugesetzten Menge der Perverbindung ab.

Die verwendeten esterspaltenden Enzyme oder Hydrolasen sind im allgemeinen für die eingesetzten aliphatischen Ester substratspezifisch. Als Hydrolasen werden meist Esterasen oder Lipasen eingesetzt. Bevorzugt verwendete Esterasen sind Acetylcysterase und Carboxylesterase, die Carbonsäureester hydrolysieren und in Säugetiergeweben, Insekten, Pflanzen, Zitrusfrüchten und

Pilzen weit verbreitet sind. Die Herstellung erfolgt vorzugsweise aus Pferdeleber nach dem Verfahren von W.M. Connors, A. Pihl, A.L. Dounce und E. Stotz, (1950), J. biol. Chem. 184, 29, Burch 1954, wobei ein Enzym mit einer spezifischen Aktivität von 0,25 m Mol Äthylbutyrat/mg Proteinstickstoff/min erhalten wird.

Bevorzugt verwendete Lipasen sind Pflanzenlipasen, Pancreaslipase oder Magenlipase. Diese Lipasen hydrolysieren Carbonsäureester und sind in Säugetierpancreas und Hafer verbreitet. Die Herstellung erfolgt vorzugsweise aus Schweinepancreas nach dem Verfahren von L. Sarda, G. Marchis-Mouren, M.J. Constantin und P. Desnuell (1957), Biochim. biophys. Acta, 23, 264, wobei ein Enzym mit einer spezifischen Aktivität von 63 m Mol Olivenöl/mg Proteinstickstoff/min erhalten wird.

Die Menge des einzusetzenden Enzyms hängt von der Gesamtmenge des vorliegenden Estersubstrates und von der spezifischen Aktivität des jeweils eingesetzten Enzyms ab. Unter der Voraussetzung, daß Enzyme mit einer spezifischen Aktivität in der oben aufgeführten Größenordnung verwendet werden, beträgt das Verhältnis von Ester zu Enzym etwa 30:1 bis 5:1 und vorzugsweise etwa 20:1 bis 10:1.

Die erfindungsgemäßen Bleichmittelmischungen können außer der Sauerstoff abspaltenden Perverbindung, dem Ester und der Hydrolase übliche Waschmittelbestandteile wie organische Tenside und Buildersalze enthalten.

Geeignete Tenside sind beispielsweise wasserlösliche Seifen wie die Natrium-, Ammonium- oder Alkylolammoniumsalze höherer Fett- oder Harzsäuren mit 8 bis 20 und vorzugsweise 10 bis 18 C-Atomen. Geeignete Fettsäuren können aus Ölen oder Wachsen tierischen oder pflanzlichen Ursprungs wie beispielsweise aus Talg, Schmalz, Kokosöl, Tallöl oder deren Mischungen gewonnen werden. Besonders günstig ist die Verwendung der Natrium- und Kaliumsalze eines Fettsäuregemisches aus Kokosöl und Talg wie beispielsweise Natriumkokosölseifen und Kaliumtalgseifen.

Außerdem können anionische Tenside eingesetzt werden, wie beispielsweise wasserlösliche sulfatierte oder sulfonierte Tenside mit 8 bis 26 und vorzugsweise etwa 12 bis 22 C-Atomen in einer Alkylgruppe oder im Alkylteil einer höheren Acylgruppe. Als nichtionische Tenside können beispielsweise die Kondensationsprodukte aus Alkylphenolen oder Alkylthiophenolen mit Äthylenoxid oder Äthylenoxidkondensationsprodukten mit beispielsweise höheren Fettalkoholen oder Monoestern von Hexolen Verwendung finden.

Geeignete amphotere Tenside sind meist wasserlösliche Salze aliphatischer Aminderivate, die mindestens eine kationische Gruppe wie beispielsweise einen nichtquartären Stickstoff oder eine quartäre Ammonium- oder Phosphoniumgruppe, mindestens eine Alkylgruppe mit etwa 8 bis 18 C-Atomen und eine anionische, die Wasserlöslichkeit bedingende Carboxyl-, Sulfo-, Sulfato-, Phosphato- oder Phosphonogruppe im Molekül enthalten. Die Alkylgruppe kann gerade- oder verzweigt-kettig und das kationische Atom kann gegebenenfalls Teil eines heterozyklischen Ringsystems sein.

Geeignete polare nichtionische Tenside sind beispielsweise offenkettige aliphatische Aminoxide der allgemeinen Formel $R_1R_2R_3N \rightarrow O$, in der R_1 eine Alkyl-, Alkenyl- oder Monohydroxyalkylgruppe mit 10 bis 16 C-Atomen und R_2 und R_3 jeweils Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Äthanol- oder Propanolgruppen bedeuten.

Als kationische Tenside können Diamine der allgemeinen Formel $RNHC_2H_4NH_2$, in der R eine Alkylgruppe mit etwa 12 bis 22 C-Atomen bedeutet, oder Verbindungen der allgemeinen Formel $R'CONHC_2H_4NH_2$, in der R' eine Alkylgruppe mit etwa 12 bis 18 C-Atomen bedeutet, sowie quarternäre Ammoniumverbindungen Verwendung finden.

Vorzugsweise werden anionische oder nichtionische Tenside, und zwar insbesondere Salze höherer Alkylbenzolsulfonate oder höherer Alkylsulfonate sowie höhere Fettsäuremonoglyceridsulfate, eingesetzt. Der Gehalt an wasserlöslichen Seifen und synthetischen Tensiden kann in den Bleichmittelmischungen etwa 4 bis 40 Gew.% und vorzugsweise 15 bis 35 Gew.% betragen.

Außerdem können die Bleichmittelmischungen übliche Waschmittelbestandteile wie Buildersalze enthalten wie beispielsweise Trinatriumphosphat, Tetranatrium-pyrophosphat, Natrium-hydrogenpyrophosphat, Natriumtripolyphosphat, monobasisches Natriumphosphat, dibasisches Natriumphosphat, Natrium-hexametaphosphat, Natriummetasilikat, Natriumsilikate mit einem $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ -Verhältnis von 1:1,6 bis 1:3,2, Natriumcarbonat, Natriumsulfat, Borax, Tetranatrium-äthylendiamin-tetraacetat, Trinatrium-nitrilotriacetat, Citrate wie Natriumcitrat oder Citronensäure, Glycolate wie Natriumglycolat, Phosphonate, Diphosphonate oder organische Polyelektrolyte wie Interpolymere aus Vinyl-methyläther und Maleinsäureanhydrid und deren wasserlösliche Alkali-, Ammonium- oder Aminsalze oder Polymaleinsäureanhydrid und dessen wasserlösliche Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie Mischungen dieser Verbindungen.

Die erfindungsgemäßen Bleichmittelmischungen enthalten im allgemeinen etwa 40 bis 90 Gew.% und vorzugsweise etwa 65 bis 85 Gew.%

eines geeigneten Buildersalzes. Ferner können die Mischungen übliche Waschmittelhilfsstoffe wie beispielsweise Schmutztragemittel wie Natrium-carboxymethylzellulose, Schaumbildner wie nichtsubstituierte Amide, N-Alkylamide oder Alkanolamide von Fettsäuren, wie beispielsweise Kokosfettsäuren-monoäthanolamid, Lauroyl- oder Myristoyl-glycerinamid, -äthanolamid oder -isopropanolamid, optische Aufheller, Farbstoffe oder Parfüms enthalten.

Die Erfindung wird im folgenden anhand der Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

	<u>Gew. %</u>
Natrium-n-tridecyl-benzolsulfonat	35,0
wasserfreies Pentanatrium-tripolyphosphat	40,0
Natriumperborat	8,0
Äthylbutyrat	8,0
Acetylesterase	0,8
Parfüm	0,5
Feuchtigkeit und Hilfsstoffe wie Aufheller und Farbstoffe	<u>7,7</u>
	100,0

Beispiel 2

	<u>Gew. %</u>
Natrium-tetrapropyl-benzolsulfonat	12,0
Natriumcarbonat	35,0
Kaliumpersilikat	30,0
Propylacetat	10,0
Carboxylesterase	0,5
Parfüm	0,5
Feuchtigkeit und Hilfsstoffe wie Aufheller und Farbstoffe	<u>2,0</u>
	100,0

Beispiel 3

	<u>Gew. %</u>
Natrium-dodecyl-benzolsulfonat	18,0
Natriumtripolyphosphat	35,0
Kokosölfettsäuren-monoäthanolamid	2,5
Natriumsilikat	7,0
Natriumsulfat	9,0
Magnesiumsilikat	1,0
Natriumperborat	5,0
Äthylacetat	10,0
Pancreaslipase	0,5
Parfüm	1,0
Feuchtigkeit und Hilfsstoffe wie Aufheller und Farbstoffe	<u>11,0</u>
	100,0

309810/1093

Durch Auflösen von 5 g je Liter der in den Beispielen aufgeführten Bleichmittelmischungen in Leitungswasser mit einer Härte von 50 ppm wurde eine Waschlauge hergestellt, in der dann bei einer Temperatur von etwa 50°C schmutzige Hauswäsche eingetaucht und 10 Minuten darin unter Rühren belassen wurde. Nach dieser Zeit wurde die Wäsche aus der Lauge herausgenommen, mit Wasser gespült und getrocknet. Dabei ließ sich eine hervorragende Bleichwirkung feststellen. Im allgemeinen erfolgt die Behandlung mit den erfindungsgemäßen Bleichmittelmischungen durch Eintauchen der zu bleichenden Stoffe oder Textilien in eine wässrige Waschlauge mit einem Gehalt an Sauerstoff freisetzenden Perverbindungen, Acylalkylestern und einer Hydrolase bei einer Temperatur von etwa 25 bis 80°C während einer Zeitdauer von etwa 1 bis 30 Minuten. Vorzugsweise wird die Behandlung 5 bis 15 Minuten bei einer Temperatur von etwa 50°C durchgeführt. Gegebenenfalls kann die zu behandelnde Wäsche auch vorher eingeweicht oder in der vorzugsweise bewegten oder gerührten Waschlauge längere Zeit belassen werden.

Patentansprüche

1. Bleichmittelmischung mit einem Gehalt an einer Sauerstoff freisetzenden Perverbindung, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Acylalkylester und eine Hydrolase enthält.
2. Bleichmittelmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Acylalkylester der allgemeinen Formel R_1CO-OR_2 , in der R_1 und R_2 Alkylgruppen mit 1 bis 10 C-Atomen bedeuten, entspricht.
3. Bleichmittelmischung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Perverbindung Wasserstoffperoxid, Alkaliperoxide, Alkaliperborate, Alkaliperphosphate, Alkalipersilicate und/oder Alkalipercarbonate enthält.
4. Bleichmittelmischung nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrolase eine Esterase oder Lipase ist.
5. Bleichmittelmischung nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Esterase Acetylesterase und/oder Carboxylesterase und als Lipase Pflanzenlipasen, Pankreaslipase und/oder Magenlipase enthält.

6. Bleichmittelmischung nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Perverbindung zu Ester etwa 1:6 bis etwa 6:1 und das Gewichtsverhältnis von Ester zu Enzym etwa 30:1 bis etwa 5:1 betragen.
7. Bleichmittelmischung nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Sauerstoff abspaltender Perverbindung etwa 1 bis 40 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmischung, beträgt.
8. Bleichmittelmischung nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie organische Tenside, Buildersalze und übliche Waschmittelbestandteile enthält.
9. Bleichmittelmischung nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an vorzugsweise anionischen Tensiden etwa 4 bis 40 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmischung, beträgt.

si:kö

30981071093

